11

(19) Patent Office of Japan (JP)

(11) Publication of Unexamined Patent Application: No. 38371-1982

(12) PUBLICATION OF UNEXAMINED PATENT APPLICATION (A)

(51) Int. Cl.[3]	Identification symbol	Intraoffice Reference No.
C 04 B 35/14		6375-4G
35/18		6375-4G

Number of inventions - 1

Examination requested - Yes

(54) Cordierite ceramic composition

(21) Patent Application No.: 112846/1980

(22) Date of Application: August 16, 1980

(72) Inventor: Shiro Sano

No. 60, Sanchome, Kurokawahondori, Kita-ku, Nagoya-shi

(71) Applicant for Patent: Director of Agency of Industrial Technology

(74) Designated Representative: Head of Nagoya Industrial Technical Experiment Station, Agency of Industrial Technology

SPECIFICATION

1. Title of the Invention:

Cordierite ceramic composition

2. Scope of Claim for Patent:

A cordierite ceramic composition formed by adding 001 - 10 parts of one species or two species selected from among substances destined to form lanthanum oxide and cerium oxide by being fired to 100 parts of a base component composed of 5 - 17 weight % of MgO, 30 - 53 weight % of Al_2O_3, and 43 - 60 weight % of SiO_2.

3. Detailed Description of the Invention:

This invention relates to a cordierite ceramic composition which easily fires and manifests low thermal expansion.

Generally, the cordierite ($2MgO \cdot 2Al_2 \cdot 3SiO_2$) shows very low thermal expansion over a wide temperature range and possesses an outstanding ability to resist the thermal shock arising from exposure to a sudden temperature change. The cordierite quality ceramics, therefore, have been widely applied to such heat-resisting appliances as kettles and stoves and utensils serving to resist thermal shock as well as honeycomb structures for heat exchangers.

This invention, by causing an cordierite composition formed of MgO, Al_2O_3, and SiO_2 to contain therein lanthanum oxide, cerium oxide, or a combination, is enabled to facilitate firing of itself and lower the thermal expansion coefficient thereof further.

Specifically, the cordierite quality ceramics of this invention is formed by preparing a base component composed of 5 - 17 % of MgO, 30 - 53 % of Al_2O_3, and 43 - 60 % of SiO_2 respectively by weight and causing 100 parts of the base component to contain therein 0.01 - 10 parts of lanthanum oxide, cerium oxide, or a combination thereof.

The cordierite is obtained by firing a compound having a chemical composition approximate closely thereto in a batch mixer. It nevertheless is not easily sintered. It is reported in the literature that the production of a cordierite ceramics of fine quality which is dense in texture and devoid of ability to absorb water requires the range of a firing temperature to be kept within a narrow span of about 20°C. The retention of the range of the firing temperature within such a narrow span, however, is at a disadvantage in not quite

practicable. The disadvantage mentioned above, therefore, is eliminated by adding alumina, zirconia compound, or aluminum titanate, for example, in advance to the compound prepared for the production of the cordierite. While the method of this type has the advantage of allowing the ceramic to be obtained at a low temperature, it is at a disadvantage in suffering the thermal expansion coefficient of the produced ceramics to exceed the magnitude proper for the cordierite.

Generally, a lithium type additive is used for the purpose of enabling the ceramics to acquire a thermal expansion coefficient smaller that the magnitude proper for the cordierite. Since this additive is alkaline in nature and consequently deficient in heat resistance, it inevitably suffers the electric insulating property thereof to be degraded at an elevated temperature.

This invention, by adding the oxides of lanthanum and cerium, i.e. the elements which are currently least expensive in all the rare earth elements, either singly or in the form of a combination of two or more members to the cordierite composition, makes it possible to obtain easily a cordierite quality ceramics which sinters easily, avoids increasing the thermal expansion coefficient, possesses an ability to resist fire, and induces no degradaation of the electric insulation at an elevated temperature. Thus, this invention permits production of a cordierite quality ceramics possessed of an expected quality.

The cordierite quality ceramics is frequently used at present as modified to the composition of a mullite quality cordierite with a view to overcoming the drawback of inherently restricting the range of sintering temperature. As regards $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ which is the theoretical composition of cordierite, $2MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$, $2MgO \cdot 5.7Al_2O_3 \cdot 9.6SiO_2$, $2MgO \cdot$

$4.3Al_2O_3 \cdot 7.2SiO_2$, and $2MgO \cdot 2.9Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ are concrete examples of the modification. While they improve the heat resistance and exalt the mechanical strength, they induce the firing temperature to rise and render the control thereof difficult.

This invention has the effect of enabling the formulated composition to sinter easily, preventing the thermal expansion coefficient from increasing, and decreasing the expansion coefficient copiously.

Lanthanum and cerium are commercially available as metals, carbonates, chlorides, nitrates, oxalates, bastnaesite type cerium abradants, cellulose chloride type cerium abradants, and bastnaesites (Co, La)(CO_2) besides oxides. They were invariably converted by firing into oxides and could be used similarly. Since chlorides are soluble in water, their formulations require use of ethanol, for example.

Now, this invention will be described below with reference to working examples thereof.

Example 1

Raw materials of varying chemical compositions shown in Table 1 were prepared. They were mixed so as to form the composition of cordierite ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$). In this example, a cordierite type composition was obtained by mixing 64 parts of Korean kaolin, 10 parts of Motoyamakibushi clay, 12 parts of talc, and 15 parts of basic magnesium carbonate.

Table 1 Chemical composition of raw material used (in weight %)

<table>
<tr><th></th><th>SiO_2</th><th>TiO_2</th><th>Al_2O_3</th><th>Fe_2O_3</th><th>CaO</th><th>MgO</th><th>K_2O</th><th>Na_2O</th><th>Ig.Loss</th></tr>
<tr><td>Korean kaolin (elutriation)</td><td>45.87</td><td>0.08</td><td>38.01</td><td>0.61</td><td>0.67</td><td>0.22</td><td>0.39</td><td>0.50</td><td>13.99</td></tr>
<tr><td>Motoyamakibushi clay (elutriation)</td><td>51.31</td><td>0.91</td><td>30.71</td><td>1.28</td><td>0.42</td><td>0.22</td><td>0.81</td><td>0.25</td><td>14.13</td></tr>
<tr><td>Talc (Produced in Ohishihashi)</td><td>59.76</td><td>-</td><td>0.29</td><td>0.06</td><td>0.24</td><td>32.86</td><td>-</td><td>-</td><td>6.24</td></tr>
<tr><td>Basic magnesium carabonate</td><td>0.05</td><td>-</td><td>0.05</td><td>-</td><td>0.21</td><td>42.06</td><td colspan="2">0.02</td><td>56.43</td></tr>
<tr><td>Kongo kaolin (elutriation)</td><td>44.87</td><td>-</td><td>38.24</td><td>0.42</td><td>0.08</td><td>0.09</td><td>0.50</td><td>0.83</td><td>13.98</td></tr>
<tr><td>Kaerume clay (elutriation)</td><td>49.01</td><td>-</td><td>31.96</td><td>1.38</td><td>0.14</td><td>0.08</td><td>2.29</td><td>0.54</td><td>13.50</td></tr>
<tr><td>Talc</td><td>62.68</td><td>-</td><td>0.98</td><td>0.35</td><td>0.54</td><td>27.73</td><td>0.38</td><td>0.39</td><td>6.96</td></tr>
<tr><td>$Mg(OH)_2$</td><td>0.04</td><td>-</td><td colspan="2">0.09</td><td>0.67</td><td>65.30</td><td>-</td><td>-</td><td>31.98</td></tr>
<tr><td>$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$</td><td>0.02</td><td>-</td><td>65.1</td><td>0.01</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>0.29</td><td>34.60</td></tr>
</table>

A compound, $2MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SiO_2$, composed of 69.3% of Kongo kaolin, 10.8% of Kaerume clay, 13.0% of talc, and 6.9% of $Mg(OH)_2$ and a compound, $2MgO \cdot 5Al_2O_3 7SiO_2$, composed of 40.4% of Kongo kaolin, 40.4% of Kaerume clay, 5.7% of talc, 5.7% of $Mg(OH)_2$, and 7.8% of $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ were formulated.

These compounds were fired in an electric furnace of a SiC quality exothermic element at 1300°C for one hour to synthesize cordierites, pulverized to not more than about 20 meshes with a mechanical mortar, and wet attrited in a hot mill for 24 hours to obtain master samples.

Neat compounds obtained by directly drying the compounds mentioned above were used were used as master samples.

La_2O_3 (having an assay of 99.98%) was used as lanthanum oxide and CeO_2 (having an assay of 99.9%) as cerium oxide.

Cordierite quality ceramic compositions were obtained by adding these oxides in amounts of 0.01 - 10 arts each to 100 parts of the base component, mixing and attriting them in a hot mill for 24 hours. In the case of neat compounds, the weights of such compounds reduced to a state free from loss of weight by firing were taken as 100 parts.

These powders were each compressed under 750 kg/cm^2 to form a disc measuring 28 mm in diameter and about 3 mm in thickness. The produced discs were placed in an electric furnace of a SiC quality exothermic substance and fired to a prescribed temperature for one hour. The results are shown in Table 2.

Table 2

Sample No.	Base component (in weight %) $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	Additive (parts by weight) La_2O_3	Range of firing temperature (°C)	Thermal expansion coefficient (Room temperature - 960°C × 10^{-6})
1	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	0	1300 = 5	1.9
2	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	0.01	1300 = 5	1.9
3	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	0.25	1250 - 1280	-
4	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	0.5	1250 - 1300	1.7 - 1.8
5	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	0.75	1230 - 1280	-
6	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	1.0	1250 - 1300	1.7
7	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	1.5	1250 - 1300	1.7

Table 2 (continued)

Sample No.	Base component (in weight %) $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	Additive (parts by weight) La_2O_3	Range of firing temperature (°C)	Thermal expansion coefficient (Room temperature - 960°C × 10^{-6})
8	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	2.0	1230 - 1300	1.7
9	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	2.5	1230 - 1300	1.7
10	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	5.0	1230 - 1300	20
11	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	7.5	1230 - 1300	20 - 21
12	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	10.0	1250 - 1300	21
13	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	15.0	1280 - 1300	25

(Note) In a sample allowing persistent water absorption, the range of firing temperature may be lower than the lower limit thereof.

Then, the results of the addition of CaO_2 to a synthetic substrate are shown in Table 3.

The conditions for results of the addition of CeO_2 to synthetic substrates are shown in Table 3. (The conditions for this addition are the same as those in Table 2.).

Table 3

Sample No.	Base component (in weight %) $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	Additive (parts by weight) CeO_2	Range of firing temperature (°C)	Thermal expansion coefficient (Room temperature - 960°C × 10^{-6})
14	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	0.01	1300 ± 5	1.9
15	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	0.25	1230 - 1290	1.7 - 1.8
16	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	10	1250 - 1280	1.7 - 1.8
17	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	1.5	1230 - 1290	1.7 - 1.8
18	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	5.0	1240 - 1300	1.8 - 1.9
19	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ synthesis)	10.0	1250 - 1300	1.7 - 20

Table 4 shows the results obtained under varying conditions.

Table 4

Sample No.	Base component (in weight %) $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	Additive (parts by weight)	Range of firing temperature (°C)	Thermal expansion coefficient (Room temperature - 960°C $\times 10^{-6}$)
20	7.3 35.3 55.4 ($2MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ synthesis)	0	1420 ± 5	21
21	7.3 35.3 55.4 ($2MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ synthesis)	La_2O_3 1.5	1280 - 1350	1.9
22	7.3 35.3 55.4 ($2MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ synthesis)	CeO_2 1.5	1290 - 1340	20
23	7.3 35.3 55.4 ($2MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ synthesis)	La_2O_3 0.75 CeO_2 0.75	1280 - 1350	19
24	8.0 50.4 41.6 ($2MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 7SiO_2$)	0	1400°C ± 5	30
25	8.0 50.4 41.6 ($2MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 7SiO_2$)	La_2O_3 0.75 CeO_2 0.75	1300 - 1370	28

Table 4 (continued)

Sample No.	Base component (in weight %) $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	Additive (parts by weight)	Range of firing temperature (°C)	Thermal expansion coefficient (Room temperature - 960°C × 10^{-6})
26	6.5 47.0 46.5 ($2MgO \cdot 5.7Al_2O_3 \cdot 9.6SiO_2$)	0	1420 + 5	3.5
27	6.5 47.0 46.5 ($2MgO \cdot 5.7Al_2O_3 \cdot 9.6SiO_2$)	La_2O_3 0.75 CeO_2 0.75	1330 - 1390	3.3
28	9.3 35.3 55.4 ($2MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ Neat compounds)	0	1400°C - 5	21
29	9.3 35.3 55.4 ($2MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ Neat compounds)	La_2O_3 1.5	1250 - 1340	20
30	9.3 35.3 55.4 ($2MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ Neat compounds)	CeO_2 1.5	1270 - 1350	20

Example 2

A base obtained by adding a synthetic mullite (consisting of 26.05% of SiO_2, 71.06% of Al_2O_3, 0.72% of Fe_2O_3, 0.333333% of CaO, 0.13% of MgO, 0.19% of K_2O, and 0.45% of Na_2O and manifesting fire resistance, SK, 38, and thermal expansion coefficient of 0.455% at temperatures in the range of room temperature -1600°C) to the synthetic cordierite, $3MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ obtained in Example 1 was tested in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 5.

Table 5

Sample No.	Base component (in weight %)		Additive (parts by weight)	Range of firing temperature (°C)	Thermal expansion coefficient (Room temperature - 960°C × 10^{-6})
	$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$			
CM-5	95	5	La_2O_3 0.75 CeO 0.75	1280 - 1350	23
CM-10	90	10	La_2O_3 0.75 CeO 0.75	1310 - 1370	23
CM-30	70	30	La_2O_3 0.75 CeO 0.75	1350 - 1400	24

Example 3

Cerium carbonate (a product of Shin-etsu Chemical Industry Co., Ltd. Having an assay of 99.9%) and bastnaesite (yielded in California, containing about 50% of CeO_2, and showing discernible lines of CeO_2 and $CeLa_2O_3F_2$ in X-ray dispersion) were selected as cerium sources and each added similarly in an amount of 0.1 part to 100 parts of the mullite quality cordierite synthesized from the formula of $2MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ in Example 1. The produced blends were tested to determine the ranges of firing temperature and the thermal expansion coefficients (room temperature - 960°C). The results were respectively 1280 -1370°C and 1.9×10^{-6} in the case of cerium carbonate and 1260 -1320°C and 1.8×10^{-6} in the case of bastnaesite as compared with the data of 1420°C ± 5°C and 2.1×10^{-5} obtained in the case of a control (omitting the use of the additives).

Example 4

Cordierite ceramic compositions of varying formulas were prepared by following the procedure of Example 1 with necessary modifications to obtain samples for firing. The results are shown in Table 6.

Table 6

Sample symbol	Raw material used	$MgO:Al_2O_3:SiO_3$ (molar ratio)	Firing temperature (°C)	Amount added (%)	Water absorption (%)	Thermal expansion coefficient (room temperature - 960°C, $\times 10^{-6}$)
BCr-11	Kaolin, talc, Al_2O_3	2 : 276 : 5.57	1350	0	8.1	21
BCr-11	Kaolin, talc, Al_2O_3	2 : 276 : 5.57	1350	La_2O_3 2.0 CeO_2 2.0	0.0	1.9
BCr-12	Kaolin, talc, Al_2O_3, Kaerume clay	2 : 273 : 5.60	1350	0	5.3	1.8
BCr-12	Kaolin, talc, Al_2O_3, Kaerume clay	2 : 273 : 5.60	1350	La_2O_3 3.0 CeO_2 1.0	0.0	1.7
BCr-13	Kaolin, talc, $Mg(OH)_2$	2 : 209 : 5.21	1350	0	8.2	1.7
BCr-13	Kaolin, talc, $Mg(OH)_2$	2 : 209 : 5.21	1350	La_2O_3 1.0 CeO_2 1.5	0.0	1.7

Table 6 (continued)

Sample symbol	Raw material used	$MgO:Al_2O_3:SiO_3$ (molar ratio)	Firing temperature (°C)	Amount added (%)	Water absorption (%)	Thermal expansion coefficient (room temperature - 960°C, $\times 10^{-6}$)
BCr-4	Kaolin, talc, $Mg(OH)_2$, Kaerume clay	2 : 298 : 8.05	1350	0	13.2	20
BCr-4	Kaolin, talc, $Mg(OH)_2$, Kaerume clay	2 : 298 : 8.05	1350	La_2O_3 4.0 CeO_2 2.0	0.0	1.9
CT-0	Synthesis (one company)	-	1350	0	5.3	1.8
CT-0	Synthesis (one company)	-	1350	La_2O_3 4.0 CeO_2 4.0	0.2	1.9
C'T-0	Synthesis (eight company)	-	1350	0	9.8	1.9
C'T-0	Synthesis (eight company)	-	1350	La_2O_3 2.0	0.0	1.8

Example 5

The base components having a MgO content, a Al_2O_3 content, and a SiO_2 content deviate from the respective ranges, 5 - 17 weight % 30 - 53 weight %, and 43 - 60 weight %, designated in the Scope of Claim for Patent copiously contained minerals other than the cordierite and mullite minerals and could not be expected to attain stabilization in the property of heat resistance and the thermal expansion.

The base components containing lanthanum and cerium in an amount of not more than 0.01 part or in an amount of not less than 10 parts respectively as reduced to oxide were not found substantially to enlarge the scope of firing temperature or improve the property of thermal expansion. Typical compositions demonstrating this fact are shown in Table 7.

Table 7

Sample No.	Base component (in weight %) MgO · Al_2O_3 · SiO_2	Additive (parts by weight) La_2O_3	Range of firing temperature (°C)	Thermal expansion coefficient (Room temperature - 960°C × 10^{-6})
31	20.0 25.0 55.0	La_2O_2 10	1210 ± 10	27
32	4.5 33.5 62.0	La_2O_2 10	1300 ± 10	35
33	5.0 53.0 42.0	La_2O_2 10	1350 ± 10	39

Example 6

A sample obtained by adding 1.5 weight parts of La_2O_3 and 0.30 weight part of $Ce_2(CO_2)_3 \cdot 5H_2O$ to a mullite quality cordierite neat base, $2MgO \cdot 3Al_2 7SiO_2$ showed a range of firing temperature of 1280 - 1370°C, a thermal expansion coefficient of 3.8×10^{-6} (room temperature - 960°C), and a Tc number of 710°C.

Applicant for patent: Keiichi Ishizaka, Director of Agency of Industrial Technology

Designated represenative: Inugai, Head of Nagoya Industrial Technical Experiment Station, Agency of Industrial Technology

⑲ 日本国特許庁（JP）
⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報（A）
昭57—38371

⑤Int. Cl.³	識別記号	庁内整理番号
C 04 B 35/14		6375—4G
35/18		6375—4G

㊸公開　昭和57年（1982）3月3日

発明の数　1
審査請求　有

（全 9 頁）

⑤コーディエライト磁器組成物

㉑特　　願　昭55−112846
㉒出　　願　昭55（1980）8月16日

⑫発 明 者　佐野資郎
名古屋市北区黒川本通り3丁目60番地
㉑出 願 人　工業技術院長
㉔指定代理人　工業技術院名古屋工業技術試験所長

明　　細　　書

1　発明の名称

コーディエライト質磁器組成物

2　特許請求の範囲

1.　MgO 5〜17重量%、Al_2O_3 30〜53重量%、SiO_2 43〜60重量%よりなる基本成分100部に対し、焼成によつてランタン酸化物、セリウム酸化物となるもののうちから1種又は2種を選んで0.01〜10部添加してなるコーディエライト質磁器組成物。

3　発明の詳細な説明

本発明は焼成が容易で、しかも低膨張性であるコーディエライト質磁器組成物に関する。

一般にコーディエライト（$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$）は広い温度範囲に亘つて、大変低い熱膨張を示すものであり、急激な温度変化を与えた時の熱衝撃に対しすぐれた抵抗性をもつ。このためコーディエライト質磁器は、熱交換器のハニカム構造体をはじめ、カマ、ストーブ等の耐熱材料、耐熱衝撃材料として広く利用されている。

本発明は上記MgO、Al_2O_3、SiO_2よりなるコーディエライト組成に対し、酸化ランタン、酸化セリウム、又はこれらを組合わせて含有させることによつて、焼成を容易にし、しかも熱膨張係数を一層小さくすることができる。

すなわち、本発明コーディエライト質磁器は重量%にMgO 5〜17%、Al_2O_3 30〜53%、SiO_2 43〜60%よりなる基本成分と、該基本成分100部に対し0.01〜10部添加含有させたランタン酸化物、セリウム酸化物又はこれらの組合わせからなる。

コーディエライトはその化学組成に近い配合物をバッチ内にて焼成することにより得られるが、焼結しにくいものである。文献によれば、組成が緻密で吸水性のない良質なコーディエライト磁器を得るには、焼成温度の範囲を20℃以内程度に狭く保つことが必要であるとされている。しかし焼成温度の範囲を狭く保持することは実施しにくい欠点がある。そこで、コーディエライトを得るための配合物中に、アルミナ、ジルコニア化合物

やチタン酸アルミニウム等を加えることにより、上記の欠点を解消している。これらの方法は低温で磁器が得られる利点を有する反面、熱膨張係数がコーディエライト本来の値より大きくなる欠点をもつた。

一般にはコーディエライト本来の熱膨張係数より小さい値を得るためにリチューム系の添加剤が用いられているが、アルカリ性で耐火性に乏しく、高温における電気絶縁性が劣化してしまう。

本発明はコーディエライト組成に対し、希土類元素中現在最も低廉なランタン、セリウムの酸化物を単独又は二種組合わせて添加することにより、焼結が容易でしかも熱膨張係数を増大することなく、耐火性があり、高温の電気絶縁を低下させないコーディエライト質磁器が容易に得られる組成物についてであり、所望のコーディエライト質磁器が得られる。

コーディエライト磁器はその本来の焼結温度範囲が狭い欠点をカバーするため、現在ほとんどムライト質コーディエライトの組成にして用いられる

ことが多い。例えばコーディエライトの理論組成である $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ に対して $2MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$、$2MgO \cdot 5.7Al_2O_3 \cdot 9.6SiO_2$、$2MgO \cdot 4.3Al_2O_3 \cdot 7.2SiO_2$、$2MgO \cdot 2.9Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 等である。これらは耐熱性が向上し、機械的強度も大となる反面焼成温度が高くなり制御が困難となる。

本特許はこれらの調合組成に対しては焼結を容易にし、しかも熱膨張係数の増大を防止し、より膨張係数を小さくする効果がある。

ランタン、セリウムは酸化物以外に市販では金属、炭酸塩、塩化物、硝酸塩、シユウ酸塩、バストネサイト系セリウム研摩材、塩セル系セリウム研摩材、バストネサイト(Ce、La)(CO_3)F等があり、これらは焼成によつていずれも酸化物となり同様に使用できた。ただし塩化物等は水溶性であるため調合にはエタノール等を使用した。

次に本発明の実施例を説明する。

実施例1

第1表に示す化学成分の各原料を用意し、これ

らをコーディエライトの組成($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)となるように混合する。本例では朝鮮カオリン(水ひ物)64部、木山木節粘土(水ひ物)10部、滑石(大石橋産)12部、塩基性炭酸マグネシウム15部を混合し、コーディエライト系調合物とした。

第1表　使用原料の化学成分（重量%）

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Ig.Loss
朝鮮カオリン（水ひ物）	45.87	0.08	38.01	0.61	0.67	0.22	0.37	0.50	13.79
本山木節粘土（水ひ物）	51.31	0.91	30.71	1.28	0.42	0.22	0.81	0.25	14.13
滑石（大石橋産）	59.76	——	0.29	0.06	0.24	32.86	——	——	6.24
塩基性炭酸マグネシウム	0.05	——	0.05	——	0.21	42.06	0.02		56.43
金剛カオリン（水ひ物）	44.87	——	38.24	0.42	0.08	0.09	0.50	0.83	13.98
蛙目粘土（水ひ物）	49.01	——	31.96	1.38	0.14	0.08	2.29	0.54	13.50
滑石	62.68	——	0.98	0.35	0.54	27.73	0.38	0.39	6.96
$Mg(OH)_2$	0.04	——	0.09		0.67	65.30	——	——	31.98
$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	0.02	——	65.1	0.01	——	——	——	0.29	34.60

CaO　K2O　IgLoss

(6)

また金剛カオリン69.3%、蛙目粘土10.8%、滑石13.0%、$Mg(OH)_2$ 6.9%の$2MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$、金剛カオリン40.4%、蛙目粘土40.4%、滑石5.7%、$Mg(OH)_2$ 5.7%、$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 7.8%の$2MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 7SiO_2$の調合を行つた。

これらは1300℃、1hr、SiC質発熱体電気炉で焼成してコーディエライトを合成し、機械乳鉢で約20メッシュ以下としたものをポットミル中で24hr湿式磨砕して基本試料とした。

一方前記調合物のまま乾燥した生素地調合物としての基本試料も準備した。

表4の

ランタン酸化物としてLa_2O_3（純度99.99%）、セリウム酸化物としてCeO_2（純度99.9%）を用いた。

これらは該基礎成分100部に対し0.01〜10部添加して、ポットミル中で24hr混合磨砕し、コーディエライト磁器組成物を得た。生調合物の場合は、その焼成減量のない状態物とした重量をもつて100部とした。

(7)

これらの粉末を750㎏で加圧して直径28㎜、厚さ約3㎜の円板に成形し、SiC質発熱体電気炉内に入れ、所定の温度に1hr焼成した。結果は第2表に示す。

(8)

第2表

試料 No.	基本成分(重量%) MgO Al_2O_3 SiO_2	添加物(重量部) La_2O_3	焼成温度範囲 (℃)	熱膨張係数 (室温~960℃ $\times 10^{-6}$)
1	13.8 34.8 51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ 合成物)	0	1300±5	1.9
2	〃	0.01	〃	〃
3	〃	0.25	1250~1280	—
4	〃	0.5	1250~1300	1.7~1.8
5	〃	0.75	1230~1280	—
6	〃	1.0	1250~1300	1.7
7	〃	1.5	〃	〃
8	〃	2.0	1230~1300	〃
9	〃	2.5	〃	〃
10	〃	5.0	〃	2.0
11	〃	7.5	〃	2.0~2.1
12	〃	10.0	1250~1300	2.1
13	〃	15.0	1280~1300	2.5

(注)吸水率を許すものにあつては焼成温度範囲はその下限より更に低くてもよい。

焼成温度範囲は吸水率0.02%以下を示す温度である。

次にCeO_2の合成素地に対しての添加の結果を第3表に示す。(条件は第2表に同じ)

第3表

試料No.	化学成分（重量%） MgO　Al_2O_3　SiO_2	添加物（重量部） CeO_2	焼成温度範囲（℃）	熱膨張係数（室温～960℃ ×10^{-6}）
14	13.8　34.8　51.4 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ 合成物)	0.01	1300±5	1.9
15	〃	0.25	1230～1290	1.7～1.8
16	〃	1.0	1250～1280	〃
17	〃	1.5	1230～1290	〃
18	〃	5.0	1240～1300	1.8～1.9
19	〃	10.0	1250～1300	1.9～2.0

第4表は種々の条件の場合の結果を示す。

第4表

試料No.	化学成分（重量%） MgO　Al_2O_3　SiO_2	添加物（重量部）	焼成温度範囲（℃）	熱膨張係数（室温～960℃ ×10^{-6}）
20	9.3　35.3　55.4 ($2MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ 合成物)	0	1420±5	2.1
21	〃	La_2O_3 1.5	1280～1350	1.9
22	〃	CeO_2 1.5	1290～1340	2.0
23	〃	La_2O_3 0.75 CeO_2 0.75	1280～1350	1.9
24	8.0　50.4　41.6 ($2MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 7SiO_2$)	0	1400℃±5	3.0
25	〃	La_2O_3 0.75 CeO_2 0.75	1300～1370	2.8
26	6.5　47.0　46.5 ($2MgO \cdot 5.7Al_2O_3 \cdot 9.6SiO_2$)	0	1420±5	3.5
27	〃	La_2O_3 0.75 CeO_2 0.75	1330～1370	3.3
28	9.3　35.3　55.4 ($2MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ 生調合)	0	1400℃±5	2.1
29	〃	La_2O_3 1.5	1250～1340	2.0
30	〃	CeO_2 1.5	1270～1350	2.0

実施例2

実施例1の$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$の合成コーディエライトに対し、合成ムライト（$SiO_2$ 26.05%、Al_2O_3 71.06%、Fe_2O_3 0.72%、CaO 0.33%、MgO 0.13%、K_2O 0.19%、Na_2O 0.45%、耐火度SK38番以上、室温～1000℃の熱膨張率0.455%）を添加した原料について同様の試験を行った。結果を第5表に示す。

第5表

試料番号	基本調合（重量%） $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	添加物（重量部）	焼成温度範囲（℃）	熱膨張係数（室温～960℃ $\times 10^{-7}$）
CM−5	95	5	La_2O_3 0.75 CeO 0.75	1280～1350	23
CM−10	90	10	〃	1310～1370	〃
CM−30	70	30	〃	1330～1400	24

実施例　3

セリウムとして炭酸セリウム（信越化学製純度99.9%）とバストネサイト（カリフオルニア産、約50% CeO_2 含有、X線的に CeO_2 と $CeLa_2O_3F_3$ の線が同定される）を使用し、実施例1の $2MgO\cdot3Al_2O_3\cdot8SiO_2$ の調合から合成されたムライト質コーデイエライト100部に対し、同様にして夫々0.1部添加し、焼成温度範囲と熱膨張係数（室温～960℃）を求めた結果、無添加の焼成温度範囲1420℃±5℃、熱膨張係数21×10^{-5} に対し、炭酸セリウムは1280～1370℃、1.9×10^{-6}、バストネサイトは1260～1320℃、1.8×10^{-6} を示した。

実施例　4

各種の調合によるコーデイエライト磁器組成物を実施例1に準じて調製して焼成試験体を作成した。結果を第6表に示す。

第6表

試料記号	使用原料	$MgO:Al_2O_3:SiO_2$（モル比）	焼成温度（℃）	添加物（部）	吸水率（%）	熱膨張係数（室温～960℃ ×10^{-6}）
BCr-11	カオリン 滑石 Al_2O_3	2:276:557	1350	0	2.1	2.1
〃	〃	〃	1350	La_2O_3 20 CeO_2 20	0.0	1.7
BCr-12	カオリン 滑石 Al_2O_3 蛙目粘土	2:271:560	〃	0	5.3	1.8
〃	〃	〃	〃	La_2O_3 30 CeO_2 1.0	0.0	1.7
BCr-13	カオリン 滑石 $Mg(OH)_2$	2:209:521	〃	0	8.2	1.7
〃	〃	〃	〃	La_2O_3 1.0 CeO_2 1.5	0.0	1.7
BCr-4	カオリン 滑石 $Mg(OH)_2$ 蛙目粘土	2:298:805	〃	0	13.2	2.0
〃	〃	〃	〃	La_2O_3 40 CeO_2 20	0.0	1.9
CT-O	市販合成品（T社）	——	〃	0	5.3	1.8
〃	〃	——	〃	La_2O_3 40 CeO_2 40	0.2	1.4
C'T-O	〃（S社）	——	〃	0	9.8	1.9
〃	〃	——	〃	La_2O_3 20	0.0	1.8

実施例5

特許請求の範囲に記載のMgO 5〜17重量%、Al_2O_3 30〜53重量%、SiO_2 43〜60重量%の範囲に入らぬ基準成分はコーディエライト、ムライトの鉱物以外の鉱物が多くなり、耐熱性と熱膨張の安定化は望まれない。

一方添加するランタン、セリウム酸化物に換算して0.01部より少ない場合又は10部より多い場合ともにほとんど焼成温度範囲の拡大と熱膨張性に対する改善がみられない。一例を第7表に示す。

(17)

第7表

試料No.	基準成分（重量%） MgO	Al_2O_3	SiO_2	添加物（重量部）	焼成温度範囲（℃）	熱膨張係数（室温〜960℃ ×10^{-6}）
31	20.0	25.0	55.0	La_2O_2 10	1210±10	2.7
32	4.5	33.5	62.0	〃	1300±10	3.5
33	5.0	53.0	42.0	〃	1350±10	3.9

(18)

実施例6

$2MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 7SiO_2$ であるムライト質コーディエライト生成系に La_2O_3 1.5重量部と $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 3.0重量部添加したものは焼成温度範囲1280〜1370℃、熱膨張係数 3.5×10^{-6}（室温〜960℃）、Tc値710℃を示した。

特許出願人　工業技術院長　石坂誠一

指定代理人　工業技術院名古屋工業技術試験所長
犬飼　[illegible]